



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 415 211 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90115872.5

(51) Int. Cl. 5: C07D 513/04, A01N 43/90,
C07D 279/06, C07D 277/06,
//(C07D513/04,279:00,209:00),
(C07D513/04,277:00,209:00)

(22) Anmeldetag: 18.08.90

(30) Priorität: 01.09.89 DE 3929087

Carl-Duisberg-Strasse 329

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.03.91 Patentblatt 91/10

W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr.

Grünstrasse 9a

W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Schmidt, Robert-R., Dr.

Im Waldwinkel 110

W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Erfinder: Lürssen, Klaus, Dr.

August-Kierspel-Strasse 145

W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Erfinder: Becker, Benedikt, Dr.

Via Max Sparer 17

I-39057 Appiano (BZ)(IT)

Erfinder: Stendel, Wilhelm, Dr.

In den Birken 55

W-5600 Wuppertal 1(DE)

Erfinder: Erdelen, Christoph, Dr.

Unterbüscherhof 22

W-5653 Leichlingen 1(DE)

(71) Anmelder: BAYER AG

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Fischer, Reiner, Dr.

Nelly-Sachs-Strasse 23

W-4019 Monheim 2(DE)

Erfinder: Hagemann, Hermann, Dr.

Kandinsky-Strasse 52

W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Krebs, Andreas, Dr.

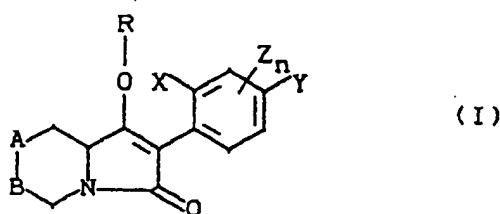
Im Gartenfeld 70

W-5068 Odenthal-Holz(DE)

Erfinder: Marhold, Albrecht, Dr.

(54) 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-derivate.

(57) Beschrieben werden neue 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)



in welcher

A-B für -S-CH₂- , -SO-CH₂- , -SO₂CH₂- , -CH₂-S-, -CH₂SO-, -CH₂SO₂- , -S-, -SO-, -SO₂- steht,

X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,

EP 0 415 211 A2

Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

R für Wasserstoff oder für die Gruppen

-CO-R¹, -CO-O-R²

steht, wobei

E für ein Metallkationäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,

R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls subst. Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl und substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und

R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,

sowie mehrere Verfahren zu deren Herstellung.

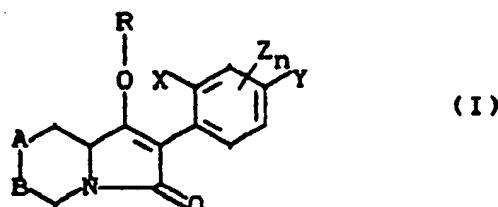
Die neuen Verbindungen der Formel (I) können zur Bekämpfung von Insekten und Spinnentieren sowie zur Unkrautvernichtung verwendet werden.

3-ARYL-PYRROLIDIN-2,4-DION-DERIVATE

Die Erfindung betrifft neue 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide, Insektizide und Akarizide.

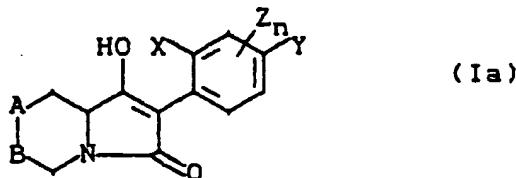
- Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et. al. Chem. Pharm. bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger Liebigs Ann. Chem. 1985 1095 synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

- In EP-A 0 262 399 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, fungizide, antimykotische, tickizide, insektizide oder akarizide Wirksamkeit bekannt geworden ist.
- Es wurden nun neue 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate gefunden, die durch die Formel (I) dargestellt sind,



20

- in welcher
- A-B für -S-CH₂- , -SO-CH₂- , -SO₂CH₂- , -CH₂-S- , -CH₂SO- , -CH₂SO₂- , -S- , -SO- , -SO₂- steht,
- X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- 25 Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
- Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- n für eine Zahl von 0-3 steht,
- R für Wasserstoff, E oder für die Gruppen -CO-R¹, -CO-O-R² steht, wobei
- 30 E für ein Metallkationäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls subst. Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl und substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und
- 35 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).
- Im folgenden seien die folgenden Untergruppen definiert:
- (Ia): Verbindungen der Formel (I), worin R = Wasserstoff,
- 40 (Ib): Verbindungen der Formel (I), worin R = COR¹,
- (Ic): Verbindungen der Formel (I), worin R = COOR²,
- (Id): Verbindungen der Formel (I), worin R = ein Metallkationäquivalent oder ein Ammoniumion.
- (Ie): Verbindungen der Formel (I), worin A-B = -SO-CH₂- , -CH₂-SO oder -SO₂-,
- (If): Verbindungen der Formel (I), worin A-B = -SO₂-CH₂- , -CH₂-SO₂- , -SO₂- darstellt.
- 45 Weiterhin wurde gefunden, daß man 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (Ia)

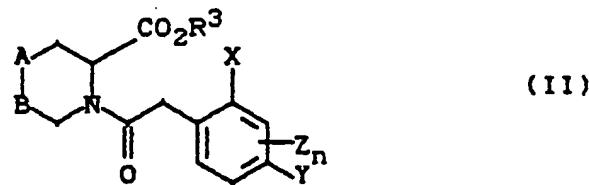


erhält, wenn man

(A)

N-Acylaminosäureester der Formel (II),

5



10

in welcher

15

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und

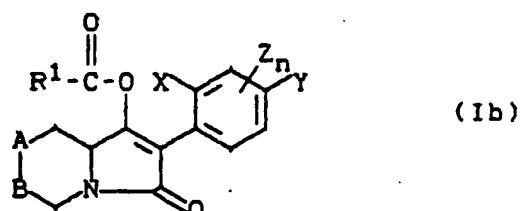
R³ für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

(B)

Außerdem wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ib)

20

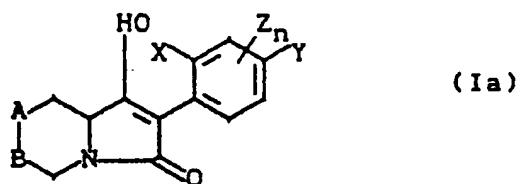


25

30

erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia),

35



40

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

a) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (III),

45



50

In welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat

und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,

oder

b) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (IV),

$\text{R}^1-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^1 \quad (\text{IV})$

In welcher

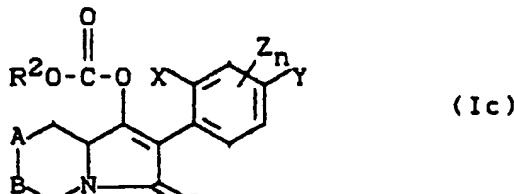
R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureb-
indemittels,
umsetzt.

5

(C)

Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ic)

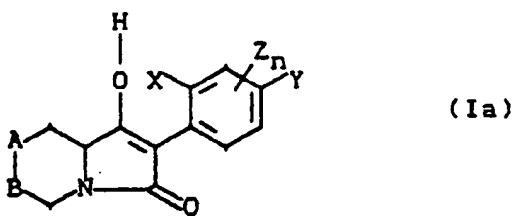
10



15

erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia),

20



25

in welcher
A, B X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben mit Chlorameisensäureester der allgemeinen
Formel (V),

30

R²-O-CO-Cl (V)

in welcher

35

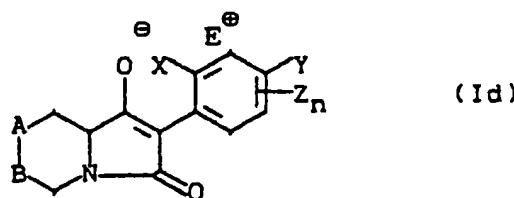
R² die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureb-
indemittels umsetzt.

35

(D)

Weiterhin wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Id),

40



45

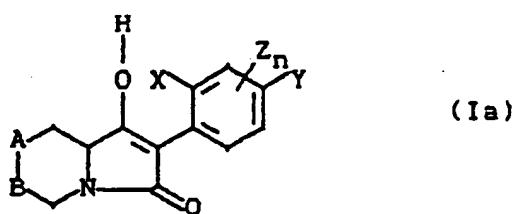
50

in welcher

A, B, X, Y, Z, E und n die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia),

55

5

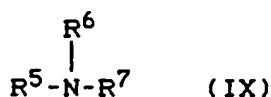


(Ia)

10

in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (VIII) und (IX),
 Me_sOH_t (VIII)

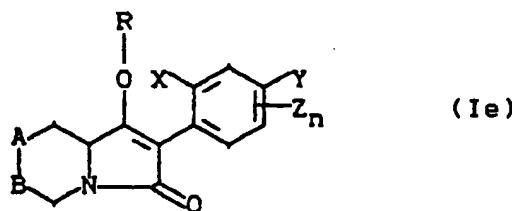
15



20

in welchen
 Me für ein- oder zweiwertige Metallionen
 s und t für die Zahl 1 und 2 und
 R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl
 stehen,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.
 (E)
 Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ie),

30



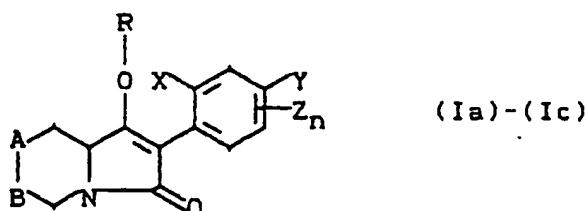
(Ie)

35

40

in welcher
 A, B, R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)-(Ic),

45



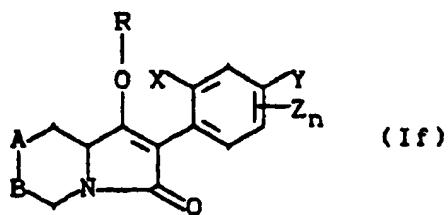
(Ia)-(Ic)

50

55

in welcher
 R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und
 A-B für -S-CH₂- , -CH₂-S- oder -S- steht,
 mit annähernd äquimolaren Mengen eines Oxidationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt
 (F)
 Außerdem wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (If),

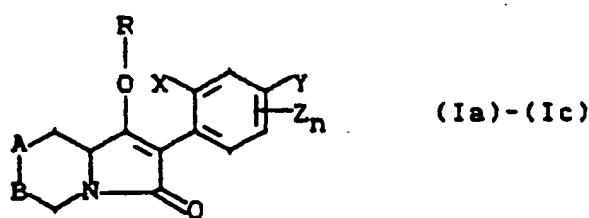
5



10

in welcher
A, B, R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)-(Ic),

15



20

in welcher
R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und
A-B für -S-CH₂-, -CH₂-S-, oder -S-
mit doppelt äquimolaren Mengen eines Oxidationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

30

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die neuen 3-Arylpiperidin-2,4-dione der Formel (I) sich durch hervorragende herbizide, insektizide, antimykotische und akarizide Wirkungen auszeichnen.

35

Bevorzugt sind kondensierte 1,5-Alkylen-3-aryl-piperidin-2,4-dione und deren entsprechende Enolester der Formel (I), in welcher

A-B für -S-CH₂-, -SO-CH₂-, -SO₂-CH₂-, -CH₂-S-, -CH₂-SO-, -CH₂-SO₂-, -S-, -SO₂-, -SO₂- steht,

X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl steht,

40

Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

R für Wasserstoff (Ia) oder für die Gruppen der Formel

-CO-R¹ (Ib), -CO-O-R² (Ic)

oder E (Id)

45

steht, in welchen

E für ein Metallkationäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,

R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl und Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann, steht,

50

für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Halogenalkyl-, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl;

für gegebenenfalls durch Halogen-, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Halogenalkyl-, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,

55

für gegebenenfalls durch Halogen- und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen- und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetarylxy-C₁-C₆-Alkyl steht,

R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl steht,

60

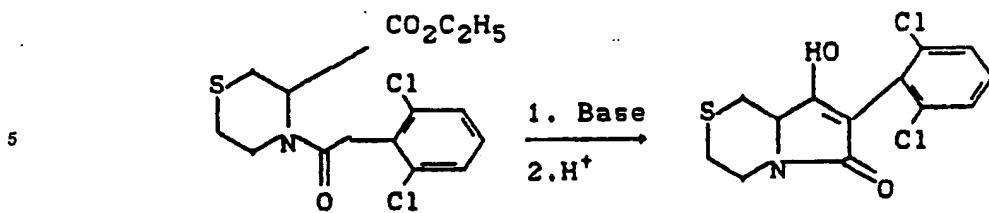
für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Halogenalkyl-substituiertes Phenyl steht,

sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

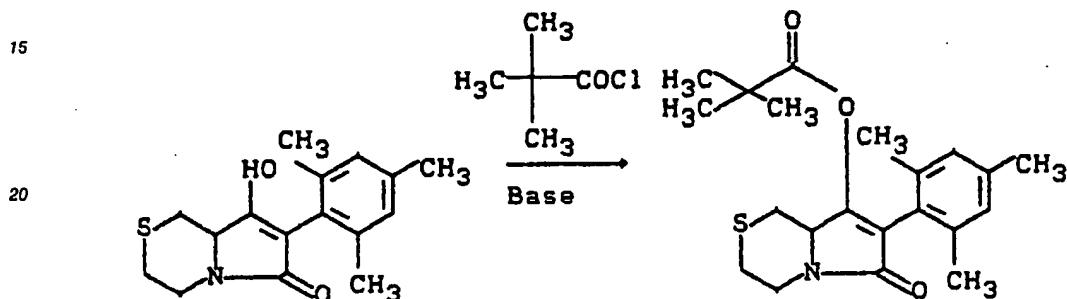
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

A-B für -S-CH₂-, -SO-CH₂-, -SO₂-CH₂-, -CH₂-S-, -CH₂-SO-, -CH₂-SO₂-, -S-, -SO-, -SO₂- steht,

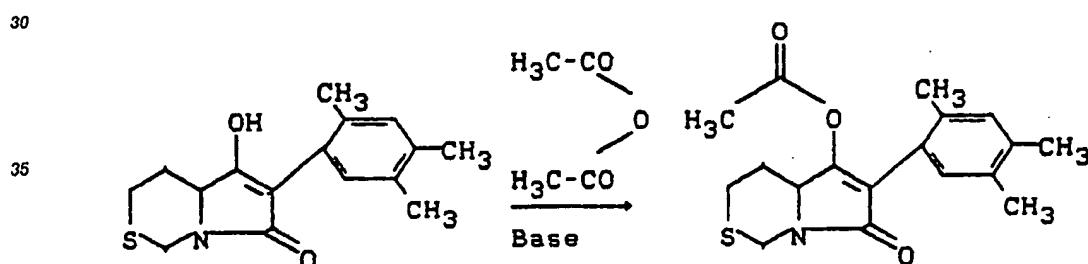
- X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl steht,
Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy steht,
n für eine Zahl von 0-3 steht,
- 5 R für Wasserstoff (Ia) oder für die Gruppen der Formel
-CO-R¹ (Ib), -CO-O-R² (Ic)
oder E (Id)
steht, in welchen
E für ein Metallkationäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
- 10 R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl und Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann steht,
für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl steht,
- 15 für gegebenenfalls durch Halogen-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht
für gegebenenfalls durch Halogen- und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryl steht,
gegebenenfalls für durch Halogen- und C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₅-alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-C₁-C₅-alkyl steht,
- 20 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₁₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-substituiertes Phenyl steht,
sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).
- 25 Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher
A-B für -S-CH₂-, -SO-CH₂-, -SO₂-CH₂-, -CH₂-S-, -CH₂-SO-, -CH₂SO₂-, -S-, -SO-, -SO₂ steht
X für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy und Trifluormethyl steht,
- 30 Z für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
n für eine Zahl von 0-3 steht,
R für Wasserstoff (Ia) oder für die Gruppen der Formel
-CO-R¹ (Ib), -CO-O-R² (Ic)
oder E (Id)
- 35 steht, in welcher
E für ein Metallkationäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
R¹ für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes: C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxyl-C₂-C₄-alkyl und Cycloalkyl mit 3-6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann steht,
- 40 für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor, Brom-, Methyl-, Ethyl-, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl-, Trifluormethoxy-, Nitro- substituiertes Phenyl steht,
für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Brom-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl-, Trifluormethoxy- substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Brom-, Methyl-, Ethyl-, substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl und Pyrazolyl steht,
- 45 für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Methyl-, Ethyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Amino-, Methyl-, Ethyl-, substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl und Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht,
R² für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes: C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,
- 50 für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Nitro-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, i-Propyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Trifluormethyl-, substituiertes Phenyl steht,
sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel I.
- Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1,4-thiomorpholin-3-carbonsäureethyl-ester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



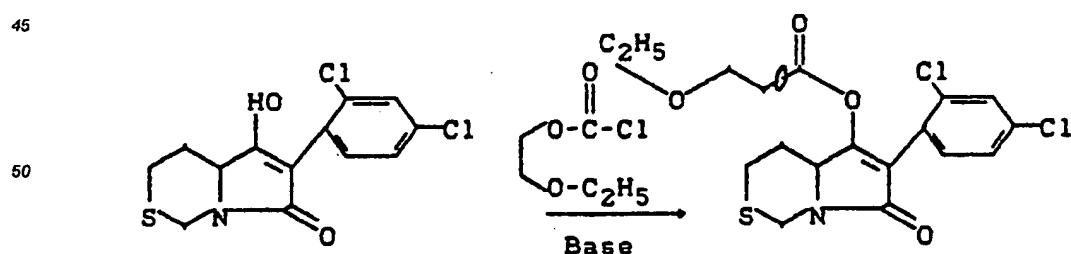
10 Verwendet man gemäß Verfahren (B) (Variante α) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-ethylmercaptopomethyl-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.



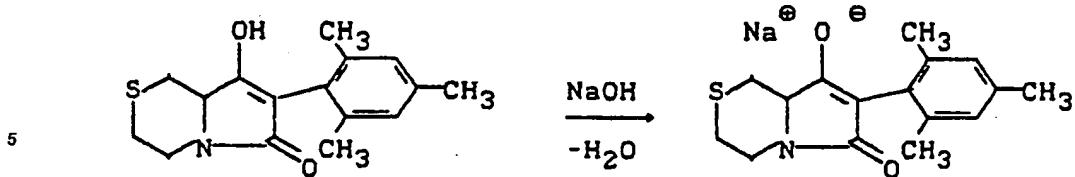
25 Verwendet man gemäß Verfahren B (Variante β) 3-(2,4,5-Trimethylphenyl)-1,5-methylmercaptopoethyl-pyrrolidin-2,4-dion und Acetanhydrid, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.



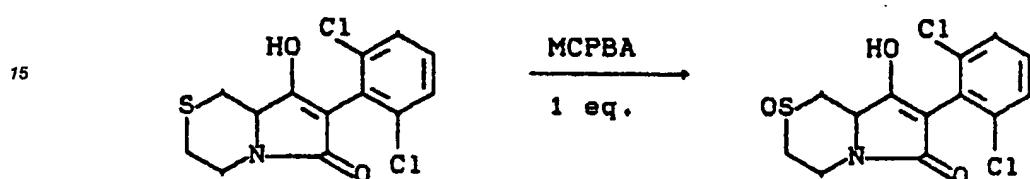
40 Verwendet man gemäß Verfahren (C) 3-(2,4-Dichlorphenyl)-1,5-methylmercaptopoethyl-pyrrolidin-2,4-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.



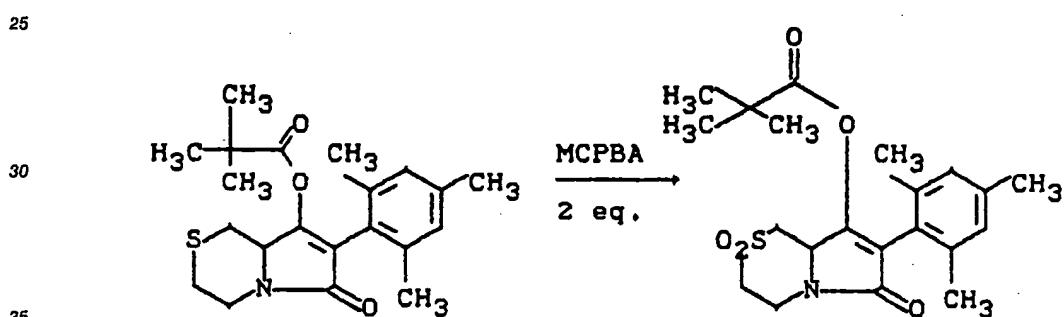
55 Verwendet man gemäß Verfahren (D) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-ethylmercaptopomethyl-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



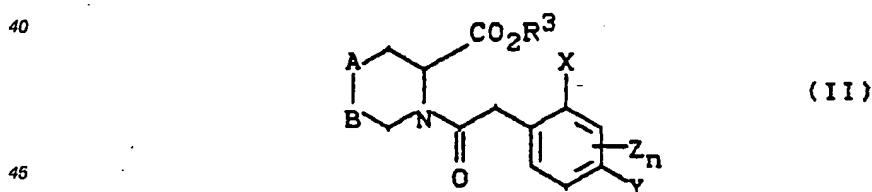
10 Verwendet man gemäß Verfahren (E) 3-(2,6-Dichlorphenyl)-1,5-ethylmercaptopethyl-pyrrolidin-2,4-dion und äquimolare Mengen an m-Chlorperbenzoësäure, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



20 Verwendet man gemäß Verfahren (F) 4-(Pivaloyloxy)-3-2,4,6-trimethylphenyl)-1,5-ethylmercaptopethyl-3-pyrrolin-2-on und doppelt äquimolare Mengen m-Chlorperbenzoësäure, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Die bei dem obigen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II),

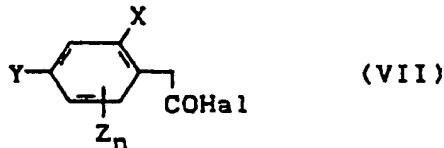


45 in welcher
50 A, B X, Y Z, n und R³ die oben angegebene Bedeutung haben, sind nicht bekannt, lassen sich aber nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen. So erhält man z.B. Acyl-aminoäureester der Formel (II), wenn man
a) Aminosäureester der Formel (VI),



in welcher
 A und B die oben angegebene Bedeutung haben und
 R³ für Alkyl steht,
 mit Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (VII),

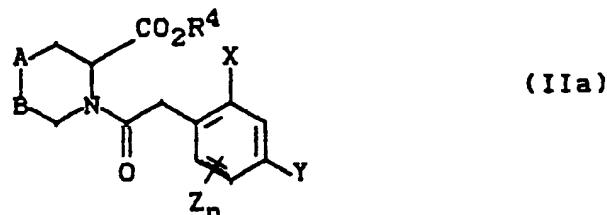
5



10

in welcher
 X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und
 Hal für Chlor oder Brom steht,
 acyliert (Allgemeine Methodik beschrieben in: Chem. Reviews 52 237-416 (1953));
 oder wenn man
 b) Acylaminosäuren der Formel (IIa),

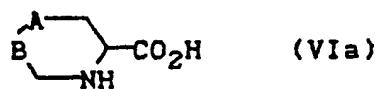
20



25

in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
 und
 R⁴ für Wasserstoff steht,
 verestert (Allgemeine Methodik beschrieben in: Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).
 Verbindungen der Formel (IIa) sind beispielsweise aus den Phenylessigsäurehalogeniden der Formel
 (VII) und Aminosäuren der Formel (VIa),

30



35

in welcher
 A und B die oben angegebene Bedeutung haben,
 nach Schotten-Baumann (Organikum 9. Auflage 44) (1970) VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
 Berlin) erhältlich.
 Verbindungen der Formel (VI) und (VIa) sind bekannte Verbindungen und lassen sich in einfacher
 Weise darstellen.

40

Beispielhaft sind folgende Verbindungen der Formel (II) genannt:

- 50 1) N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1,4-thiomorpholin-3-carbonsäureethylester
- 2) N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1,4-thiomorpholin-3-carbonsäureethylester
- 3) N-(2,4,6-Trichlorphenylacetyl)-1,4-thiomorpholin-3-carbonsäureethylester
- 4) N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1,4-thiomorpholin-3-carbonsäureethylester
- 5) N-(2,6-Dimethylphenylacetyl)-1,4-thiomorpholin-3-carbonsäureester
- 6) N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1,4-thiomorpholin-3-carbonsäureester
- 7) N-(2-Chlor-6-fluorphenylacetyl)-1,4-thiomorpholin-3-carbonsäureethylester
- 8) N-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylacetyl)-1,4-thiomorpholin-3-carbonsäureethylester
- 9) N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1,3-thiomorpholin-4-carbonsäureethylester

- 10) N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1,3-thiomorpholin-4-carbonsäureethylester
- 11) N-(2,4,6-Trichlorphenylacetyl)-1,3-thiomorpholin-4-carbonsäureethylester
- 12) N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1,3-thiomorpholin-4-carbonsäureethylester
- 13) N-(2,6-Dimethylphenylacetyl)-1,3-thiomorpholin-4-carbonsäureethylester
- 5 14) N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1,3-thiomorpholin-4-carbonsäureethylester
- 15) N-(2-Chlor-6-fluorphenylacetyl)-1,3-thiomorpholin-4-carbonsäureethylester
- 16) N-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylacetyl)-1,3-thiomorpholin-4-carbonsäureethylester
- 17) N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-thiazolidin-4-carbonsäureethylester
- 18) N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-thiazolidin-4-carbonsäureethylester
- 10 19) N-(2,4,6-Trichlorphenylacetyl)-thiazolidin-4-carbonsäureethylester
- 20) N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-thiazolidin-4-carbonsäureethylester
- 21) N-(2,6-Dimethylphenylacetyl)-thiazolidin-4-carbonsäureethylester
- 22) N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-thiazolidin-4-carbonsäureethylester
- 23) N-(2-Chlor-6-fluorphenylacetyl)-thiazolidin-4-carbonsäureethylester
- 15 24) N-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylacetyl)-4-thiazolidin-carbonsäureethylester.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßigen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 25 °C, vorzugsweise zwischen 50 °C und 150 °C.

- Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.
- 20 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßigen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (II) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

- Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (II) in welcher X, Y, Z, m, n und R³ die oben angegebene Bedeutung haben in Gegenwart von Basen einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

- Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßigen Verfahren (A) alle üblichen inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon.

- Als Deprotonierungsmittel können bei der Durchführung des erfindungsgemäßigen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetall-oxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 oder TDA 1 eingesetzt werden können. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid und außerdem auch Alkalimetall-alkoholate wie Natrium-methylat, Natriummethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

- 40 Das Verfahren (B α) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (III) umsetzt.

- Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßigen Verfahren (B α) bei Verwendung der Säurehalogenide alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

- 50 Adogen 464 = Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid

TDA 1 = Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin

- Verwendet man die entsprechenden Carbonsäurehalogenide, so kommen als Säurebindermittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßigen Verfahren (B α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetallocide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat.

Die Reaktionstemperaturen können auch bei dem erfindungsgemäßigen Verfahren (B α) auch bei der Verwendung von Carbonsäurehalogeniden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemei-

nen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B α) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (III) im allgemeinen in angenehrt äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (B β) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäurehydriden der Formel (IV) umsetzt.

- Verwendet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) als Reaktionskomponente der Formel (IV) 10 Carbonsäureanhydride, so können als Verdünnungsmittel vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im Übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäurehydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

- Die Reaktionstemperaturen können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) auch bei der 15 Verwendung von Carbonsäureanhydriden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IV) im allgemeinen in angenehrt äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäurehydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

- 25 Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Chlorameisensäureestern der Formel (V) umsetzt.

- Verwendet man die entsprechenden Chlorameisensäureester so kommen als Säurebindemittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBC, DBA, Hünig-Base und 30 N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calcium-oxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat.

- Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) bei Verwendung der Chlorameisensäureester alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylool und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, Chloroform Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylsopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester wie Ethylacetat und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

- Bei Verwendung der Chlorameisensäureester als Carbonsäure-Derivate der Formel (V) können die 40 Reaktionstemperaturen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20 °C und +100 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 50 °C.

- Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. 45 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und der entsprechende (Chlorameisensäureester der Formel (V) im allgemeinen in angenehrt äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt dann nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch 50 durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Acetalhydroxiden (VIII) oder Aminen(IX) umsetzt.

- Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (D) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen -20 °C und 100 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 50 °C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D) werden die Ausgangsstoffe der Formel

(la) bzw. (IX) im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Im allgemeinen geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) werden die Ausgangsstoffe der Formel 5 (la) bis (lc) und das entsprechende Oxidationsmittel in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach den üblichen Methoden.

Als Oxidationsmittel kommen für das erfindungsgemäße Verfahren (E) alle schwefeloxidierenden Reagenzien in Frage, z.B. Halogen wie Chlor und Brom und deren wäßrige Lösungen, Alkaliperoxide wie Natriumperoxid und Kaliumperoxid, Salze von Halogensauerstoffsäuren wie Kaliumchlorat, Kaliumbromat, 10 Natriumperjodat und Natriumperborat, weiterhin anorganische Persalze wie Kaliumpermanganat, Kaliumperoxidisulfat und Kaliumperoxomonosulfat, aber auch H₂O₂ in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen wie Natriumwolframat und Ammoniummolybdat. Weiterhin verwendbar sind organische Peroxide wie tert.-Butylhydroperoxid aber auch organische Persäuren wie Peressigsäure, Perpropionsäure und m-Chlorperbenzoësäure (MCPBA).

15 Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (E) alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylool und Tetralin ferner Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, außerdem organische Säuren wie Essigsäure und Propionsäure und Wasser.

20 Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, so können die Reaktionstemperaturen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen liegen die Reaktionstemperaturen zwischen -30 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

25 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) werden die Ausgangsstoffe der Formel (la) bis (lc) und das entsprechende Oxidationsmittel in angenähert doppelt äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, das Oxidationsmittel in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach den üblichen Methoden.

Als Oxidationsmittel kommen für das erfindungsgemäße Verfahren (F) alle schwefeloxidierenden Reagenzien in Frage, z.B. Halogen wie Chlor und Brom und deren wäßrige Lösungen, Alkaliperoxide wie Natriumperoxid und Kaliumperoxid, Salze von Halogensauerstoffsäuren wie Kaliumchlorat, Kaliumbromat, Natriumperjodat und Natriumperborat, weiterhin anorganische Persalze wie Kaliumpermanganat, Kaliumperoxidisulfat und Kaliumperoxomonosulfat, aber auch H₂O₂ in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen wie Natriumwolframat und Ammoniummolybdat. Weiterhin verwendbar sind organische Peroxide wie tert.-Butylhydroperoxid aber auch organische Persäuren wie Peressigsäure, Perpropionsäure und m-Chlorperbenzoësäure (MCPBA).

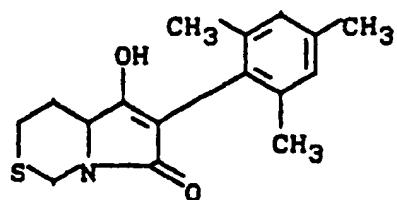
30 Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (F) alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylool und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, außerdem organische Säuren wie Essigsäure und Propionsäure und Wasser.

35 Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, so können die Reaktionstemperaturen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen liegen die Reaktionstemperaturen zwischen -30 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren (F) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Beispiel 1

5



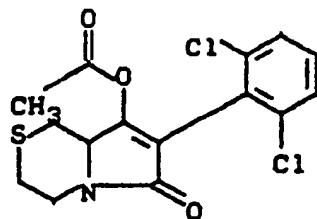
10 5,17 g (0,17 Mol) Natriumhydrid werden in 90 ml abs. Toluol vorgelegt. Unter Rückfluß werden 43 g (ca. 0,128 Mol) N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1,3-thiomorpholin-4-carbonsäureethylester, gelöst in 130 ml absolutem (abs.) Toluol, zugetropft. Nach 3 h Rückflussieren tropft man unter Eissbadkühlung solange EtOH zu, bis die H₂-Entwicklung beendet ist. Es wird im Vakuum einrotiert, der Rückstand in Wasser aufgenommen, bei 0 bis 10 °C mit konz. HCl angesäuert, das Rohprodukt abgesaugt, und bei 70 °C im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Auskochen mit CHCl₃/MTB-Ether/n-Hexan.

15 Ausbeute: 32,06 g (86,5 % der Theorie) Fp. 294 °C.

Beispiel 2

20

25



30

6,32 g (20 mmol) 3-(2,6-Dichlorophenyl)-1,5-dihydro-1,3-thiomorpholin-2,4-dion werden in 50 ml tert.-Butylmethyl-Ether (MTB-Ether) suspendiert, mit 1,63 ml (20 mmol) abs. Pyridin und 3,4 ml (20 mmol) Ethyldiisopropylamin versetzt. Bei 0 bis 10 °C tropft man 1,5 ml (20 mmol) Acetylchlorid, gelöst in 5 ml MTB-Ether, zu, röhrt 30 Min. bei Raumtemperatur nach, filtriert ab, engt im Vakuum ein, reinigt den Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester 1:1 und kristallisiert das Produkt aus n-Hexan aus.

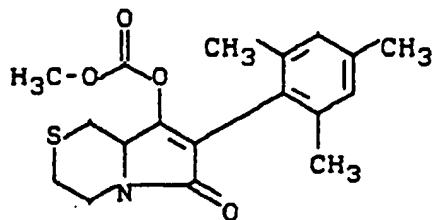
Ausbeute: 3,7 g (51,6 % der Theorie) Fp. 112 °C.

40

Beispiel 3

45

50



5,78 g (20 mmol) 3-(2,4,6-Trimethyl)-1,5-dihydro-1,3-thiomorpholin-2,4-dion werden in 50 ml MTB-Ether suspendiert, mit 1,63 ml (20 mmol) abs. Pyridin und 3,4 ml (20 mmol) Ethyldiisopropylamin versetzt. Bei 0 bis 10 °C tropft man 1,55 ml (20 mmol) Chlorameisensäuremethylester, gelöst in 5 ml MTB-Ether, zu, röhrt 30 Min. bei Raumtemperatur nach, filtriert ab, engt im Vakuum ein und reinigt den Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester 1:1. Man erhält 5,26 g (75,7 % der Theorie) eines farblosen Öls mit einem gaschromatographisch bestimmten Gehalt von 95 %.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.13, 2.14 (2s, 6H, Ar-2-CH₃, Ar-6-CH₃), 2.28 (s, 3H, Ar-4-CH₃), 2.43-2.8 (m, 3H, CH₂-S-CH₂), 2.97-3.25 (m, 2H), 4.57 (ABq, 1H), 4.

5

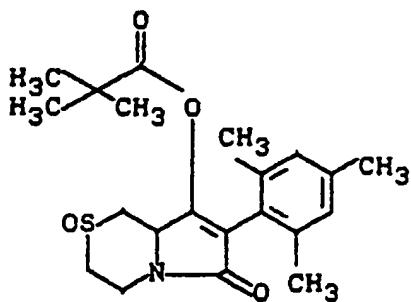


6.9 (s, 2H, Ar-3H, 6-H).

10

Beispiel 4

15



20

25

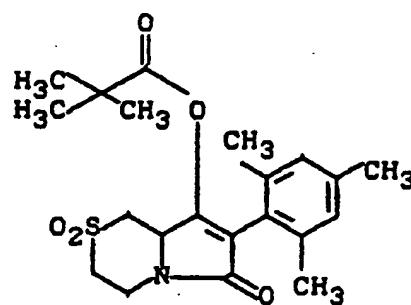
7,47 g (20 mmol) 4-Pivaloyloxy-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,5-ethylmercaptopethyl-3-pyrrolin-2-on werden in 60 ml Chloroform gelöst und bei 0 bis 5 °C wird eine Lösung von 4,2 g (20 mmol) m-Chlorperbenzoësäure in 50 ml Chloroform zugetropft. Nach 1 h Rühren bei 0 °C wäscht man die Lösung 2-mal mit NaHCO₃-Lösung, trocknet, engt im Vakuum ein und kristallisiert aus Methylenechlorid/n-Hexan um. Ausbeute: 2,95 g (38 % der Theorie) Fp. 217 °C.

Beispiel 5

35

40

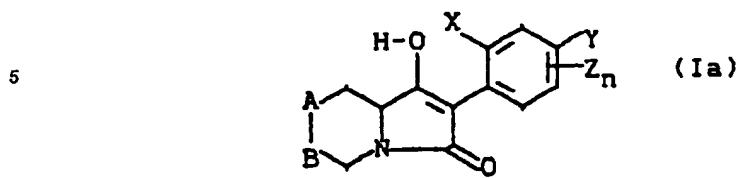
45



50

7,47 g (20 mmol) 4-Pivaloyloxy-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,5-ethylmercaptopethyl-3-pyrrolin-2-on werden in 60 ml Chloroform gelöst und bei 0 bis 5 °C wird eine Lösung von 9,24 g (44 mmol) m-Chlorperbenzoësäure in 100 ml Chloroform zugetropft. Nach 1 h Rühren bei 0 °C wäscht man die Lösung 2-mal mit NaHCO₃-Lösung, trocknet, engt im Vakuum ein und kristallisiert aus Methylenechlorid/n-Hexan um. Ausbeute: 5,7 g (70,3 % der Theorie) Fp. 235 °C.

In entsprechender Weise zu den Herstellungsbeispielen und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 3 formelmäßig aufgeführten 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (Ia) bis (Ie).

Tabelle 1

10

Nr.	A - B	X	Y	Zn	Fp. °C
6	-S-	C1	C1	H	220
7	-SO-	C1	C1	H	
8	-SO ₂ -	C1	C1	H	
9	-S-CH ₂ -	C1	C1	H	225
10	-SO-CH ₂ -	C1	C1	H	
11	-SO ₂ -CH ₂ -	C1	C1	H	
12	-CH ₂ -S-	C1	C1	H	205
13	-CH ₂ -SO-	C1	C1	H	
14	-CH ₂ -SO ₂ -	C1	C1	H	
15	-S-	C1	H	6-C1	
16	-SO-	C1	H	6-C1	
17	-SO ₂ -	C1	H	6-C1	
18	-S-CH ₂ -	C1	H	6-C1	>230
19	-SO-CH ₂ -	C1	H	6-C1	
20	-SO ₂ -CH ₂ -	C1	H	6-C1	
21	-CH ₂ -S-	C1	H	6-C1	
22	-CH ₂ -SO-	C1	H	6-C1	
23	-CH ₂ -SO ₂ -	C1	H	6-C1	
24	-S-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	221
25	-SO-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	
26	-SO ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	
27	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	231
28	-SO-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	
29	-SO ₂ -CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	
30	-CH ₂ -SO-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	
31	-CH ₂ -SO ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	

5

10

15

20

25

30

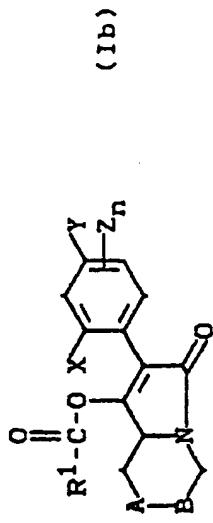
35

40

45

50

55

T a b e l l e 2

Nr.	A - B	X	Y	Zn	R ¹	Fp, °C
32	-S-	C1	C1	H	CH ₃	
33	-S-	C1	C1	H	(CH ₃) ₃ C-	
34	-S-	C1	C1	H	(CH ₃) ₂ CH-C(CH ₃) ₂ -	01
35	-SO-	C1	C1	H	(CH ₃) ₃ C-	
36	-SO ₂ -	C1	C1	H	(CH ₃) ₃ C-	
37	-S-	C1	H	6-C1	CH ₃ -	
38	-S-	C1	H	6-C1	(CH ₃) ₃ C-	
39	-S-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -	
40	-S-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-	
41	-S-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	
42	-S-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-C(CH ₃) ₂ -	

5
10
15
20
25
30
35
40
45

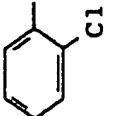
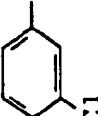
50

55

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	A - B	X	Y	Zn	R ¹	Fp, °C
43	-SO-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -	
44	-SO-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	
45	-SO ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -	
46	-SO ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	
47	-S-CH ₂ -	C1	C1	H	CH ₃ -	
48	-S-CH ₂ -	C1	C1	H	(CH ₃) ₃ C-	
49	-S-CH ₂ -	C1	C1	H	(CH ₃) ₂ CH-(CH ₃) ₂ C-	81
50	-SO-CH ₂ -	C1	C1	H	(CH ₃) ₃ C-	
51	-SO ₂ -CH ₂ -	C1	C1	H	(CH ₃) ₃ C-	
52	-S-CH ₂ -	C1	H	6-C1	(CH ₃) ₂ CH-	
53	-S-CH ₂ -	C1	H	6-C1	(CH ₃) ₃ C-	
54	-S-CH ₂	C1	H	6-C1	(CH ₃) ₂ CH-(CH ₃) ₂ C-	
55	-SO-CH ₂	C1	H	6-C1	(CH ₃) ₃ C-	
56	-SO ₂ -CH ₂ -	C1	H	6-C1	(CH ₃) ₃ C-	
57	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -	
58	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-	81
59	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	110

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	A - B	X	Y	Zn	R ¹	Fp. °C
60	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-(CH ₃) ₂ C-	74
61	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	81
62	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C1-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	118
63	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ O-CH ₂ -(CH ₃) ₂ C-	81
64	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ C=CH-	81
65	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		136
66	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		130
67	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		130
68	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		145
69	-SO-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	A - B	X	Y	Zn	R1	Rp. °C
70	-SO-CH2-	CH3	CH3	6-CH3	(CH3)3C-CH2-	
71	-SO2-CH2-	CH3	CH3	6-CH3	CH3-	
72	-SO2-CH2-	CH3	CH3	6-CH3	(CH3)3C-CH2-	
73	-CH2-S-	CH3	CH3	6-CH3	CH3-	
74	-CH2-S-	CH3	CH3	6-CH3	(CH3)2CH-	164
75	-CH2-S-	CH3	CH3	6-CH3	(CH3)3C-	84
76	-CH2-S-	CH3	CH3	6-CH3	(CH3)2CH-(CH3)2C-	123
77	-CH2-SO-	CH3	CH3	6-CH3	CH3-	113
78	-CH2-SO-	CH3	CH3	6-CH3	(CH3)3C-	
79	-CH2-S-	C1	C1	H	CH3-	139
80	-CH2-S-	C1	C1	H	(CH3)2CH-(CH3)2C-	133

5

10

15

20

25

30

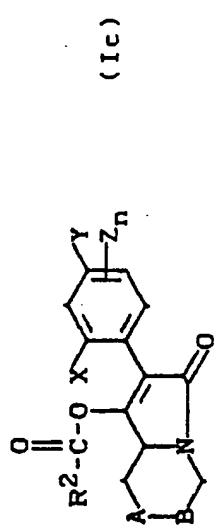
35

40

45

50

55

Table 3

Nr.	A - B	X	Y	Zn	R2	mp. °C
						C1 C1 H CH3CH2-
81	-S-	C1	C1	H	CH3CH2-	
82	-S-	C1	C1	H	(CH3)2CH-	
83	-SO-	C1	C1	H	CH3CH2-	
84	-SO2-	C1	C1	H	CH3CH2-	
85	-S-CH2-	C1	C1	H	CH3CH2-	
86	-S-CH2-	C1	C1	H	(CH3)2CH-	
87	-SO-CH2-	C1	C1	H	CH3CH2-	
88	-SO2-CH2-	C1	C1	H	CH3CH2-	
89	-CH2-S-	C1	C1	H	CH3CH2-	
90	-CH2-S-	C1	C1	H	(CH3)2CH-	
91	-CH2-SO-	C1	C1	H	CH3CH2-	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	A - B	X	Y	Zn	R2	Rp. °C
92	-CH2-SO2-	C1	C1	H	CH3CH2-	
93	-S-	C1	H	6-C1	CH3CH2-	
94	-S-	C1	H	6-C1	(CH3)2CH-	
95	-SO-	C1	H	6-C1	CH3-CH2-	
96	-SO2-	C1	H	6-C1	CH3CH2-	
97	-S-CH2-	C1	H	6-C1	CH3-	
98	-S-CH2-	C1	H	6-C1	CH3CH2-	
99	-S-CH2-	C1	H	6-C1	(CH3)2CH-	
100	-S-CH2-	C1	H	6-C1	(CH3)2CH-CH2-	
101	-S-CH2-	C1	H	6-C1	CH3~CH-	
					C2H5	
102	-S-CH2-	C1	H	6-C1	(CH3)3C-CH2-	
103	-SO-CH2-	C1	H	6-C1	C2H5-	
104	-SO-CH2-	C1	H	6-C1	(CH3)2CH-	
105	-SO2-CH2-	C1	H	6-C1	C2H5-	

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

55

Tabelle 3 (Fortsetzung)

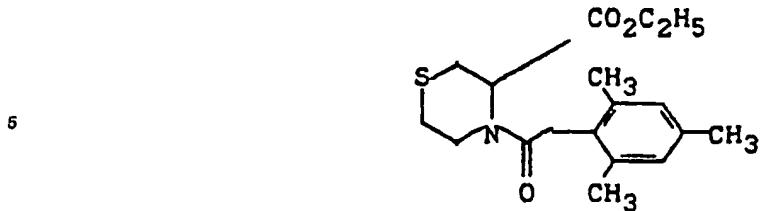
Nr.	A - B	X	Y	Zn	R ²	Fp. °C
106	-SO ₂ -CH ₂ -	C1	H	6-C1	(CH ₃) ₂ CH-	
107	-CH ₂ -S-	C1	H	6-C1	C ₂ H ₅ -	
108	-CH ₂ -S-	C1	H	6-C1	(CH ₃) ₂ CH-	
109	-CH ₂ -SO-	C1	H	6-C1	C ₂ H ₅ -	
110	-CH ₂ -SO ₂ -	C1	H	6-C1	C ₂ H ₅ -	
111	-S-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅ -	
112	-S-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅ -	
113	-SO-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅ -	
114	-SO ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅ -	
115	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	
116	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -	81
117	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ ~ C ₂ H ₅	81
118	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	95
119	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅ -O-(CH ₂) ₂ -	81

T a b e l l e 3 (Fortsetzung)

Nr.	A - B	X	Y	Zn	R ²	Fp. °C
120	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	cyclohexane	Ø1
121	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	benzene	Ø1
122	-SO-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅ -	
123	-SO-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-	
124	-SO ₂ -CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅ -	
125	-SO ₂ -CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-	
126	-CH ₂ -S-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅ -	
127	-CH ₂ -S-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-	
128	-CH ₂ -SO-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅ -	
129	-CH ₂ -SO ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅ -	
130	-S-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅ -	Ø1
131	-S-CH ₂	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-	Ø1

50 ZwischenprodukteBeispiel 1

55



- 10 175,3 g (1 Mol) Thiomorpholin-3-carbonsäureethylester werden in 1000 ml abs. THF gelöst, mit 140 ml
 (1 Mol) Triethylamin versetzt und bei 0° bis 10° C 198,5 g (1 Mol) Mesitylenessigsäurechlorid zugetropft.
 Man röhrt noch 1 h bei Raumtemperatur nach, gießt den Ansatz in 4,5 l Eiswasser und 500 ml 1N HCl und
 saugt ein flockiges, stark wasserhaltiges Produkt ab, das in Methylenechlorid aufgenommen, mit MgSO₄
 getrocknet und einrotiert wird. Auf diese Weise erhält man 317,2 g (= 94,7 % der Theorie) N-(2,4,6-
 15 Trimethylphenyl-acetyl)-thiomorpholin-3-carbonsäureethylester als hellgelbes Öl.

1^H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (t, 3H, CH₂CH₃), 2.18 (s, 6H, Ar-2-CH₃, Ar-6-CH₃), 2.21 (s, 3H,
 Ar-4-CH₃), 4.2 (q, 2H, -CH₂-CH₃).

20. 5.68 ("t", 1H, N-CH₁-CO₂C₂H₅),

25 6,8 (5, 2H, Ar-3-H, Ar-S-H).

Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

³⁵ Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spec.

Aus der Ordnung der Chiroptera z.B. *Geophagus carpocephalus*,

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharinum*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*

40 Aes op. Grund der Orthoptera z.B. Schizotrichia,
Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp.,
Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*,
45 *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

50 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidotus hederae*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocletis blanca*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocoptis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia*

- litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella; Homona magnanima, Tortrix viridana.
- 5 Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Acanthoscelides obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp.,
- 10 Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.
- Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.
- Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.
- Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..
- 20 Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.
- Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptuta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..
- 25 Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp..
- Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind
- 30 alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfundungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.
- Charakteristisch für die erfundungsgemäßen Verbindungen ist, daß sie eine selektive Wirksamkeit gegen monokotyle Unkräuter in monokotylen und dikotylen Kulturen im Vor- und Nachlaufverfahren (Pre- und Postemergence) bei guter Kulturflanzenverträglichkeit aufweisen.
- 35 Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:
- Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbystylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.
- 40 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.
- Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.
- Die Verwendung der erfundungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.
- 45 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.
- 50 Dabei zeigen die erfundungsgemäßen Wirkstoffe neben einer hervorragenden Wirkung gegen Schadpflanzen gute Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen, wie z. B. Weizen, Baumwolle, Sojabohnen, Citrusfrüchten und Zuckerrüben, und können daher als selektive Unkrautbekämpfungsmittel eingesetzt werden.
- 55 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-

Formulierungen.

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdöl fraktionen,
- 5 Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste
- 10 Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Dlatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem
- 15 Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysat; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfatablaugen und Methylcellulose.

- 20 25 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

- 25 30 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

- 35 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden oder Fungiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

- 40 45 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

- Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 45 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

- Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise. Z.B. können die Wirkstoffe als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bzw. durch Kombination mit emulgierbaren Ölen, oberflächenaktiven Substanzen und weiteren Additionen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Herbizide sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

- 55 Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden. Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 15 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 kg pro ha.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Milben, Zecken

usw. auf dem Gebiet der Tierhaltung und Viehzucht, wobei durch die Bekämpfung der Schädlinge bessere Ergebnisse, z.B. höhere Milchleistungen, höheres Gewicht, schöneres Tierfell, längere Lebensdauer usw. erreicht werden können.

- Die Anwendung der erfundungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe geschieht auf diesem Gebiet in bekannter Weise wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale bzw. äußerliche Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion sowie ferner durch das "feed-through"-Verfahren. Daneben ist auch eine Anwendung als Formkörper (Halsband, Ohrmarke) möglich.
- 10 Die Verwendung der erfundungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Beispiel A

- 15 Tetranychus-Test (resistant)
- Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether
- 20 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebene Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.
- 25 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.
Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele Überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:
- 30

Beispiel B

- 35 Nephrotettix-Test
- Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether
- Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebene Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven der Grünen Reiszikade (*Nephrotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.
- 40 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.
Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele Überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

50 Beispiel C

Pre-emergence-Test

- 55 Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether
- Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit

der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerverweise konstant.

- 5 Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:
 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
 100 % = totale Vernichtung

10

Beispiel D

15 Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

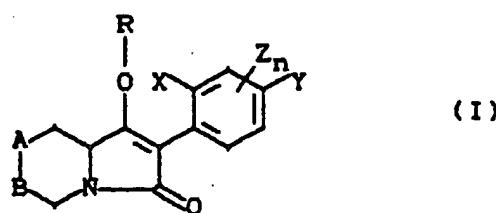
100 % = totale Vernichtung

30

Ansprüche

1. 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)

35



45 in welcher

A-B für -S-CH₂- , -SO-CH₂- , -SO₂CH₂- , -CH₂-S- , -CH₂SO- , -CH₂SO₂- , -S- , -SO- , -SO₂- steht,

X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,

Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

50 n für eine Zahl von 0-3 steht,

R für Wasserstoff, E oder für die Gruppen -CO-R¹, -CO-O-R²
 steht, wobei

E für ein Metallkationäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,

55 R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls subst. Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl und substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und

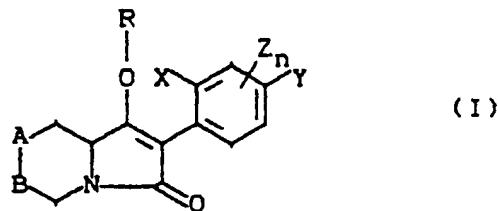
R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl

- und gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).
2. 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
A-B für -S-CH₂-, -SO-CH₂-, -SO₂-CH₂-, -CH₂-S-, -CH₂-SO-, -CH₂-SO₂-, -S-, -SO-, -SO₂- steht,
- 5 X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl steht,
Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,
n für eine Zahl von 0-3 steht,
R für Wasserstoff (Ia) oder für die Gruppen der Formel
- 10 -CO-R¹ (Ib), -CO-O-R² (Ic) oder E (Id)
steht, in welchen
E für ein Metallkationäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-
alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl und Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das
15 durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann, steht,
für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Halogenalkyl-, C₁-C₆-
Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl;
für gegebenenfalls durch Halogen-, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Halogenalkyl-, C₁-C₆-Halogenalkoxy-
substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,
- 20 für gegebenenfalls durch Halogen- und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen- und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-C₁-C₆-Alkyl steht,
R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-
alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl steht,
- 25 für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Halogenalkyl-substituiertes
Phenyl steht,
sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).
3. 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
A-B für -S-CH₂-, -SO-CH₂-, -SO₂-CH₂-, -CH₂-S-, -CH₂-SO-, -CH₂-SO₂-, -S-, -SO-, -SO₂- steht,
- 30 X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl steht,
Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy steht,
n für eine Zahl von 0-3 steht,
R für Wasserstoff (Ia) oder für die Gruppen der Formel
- 35 -CO-R¹ (Ib), -CO-O-R² (Ic) oder E (Id)
steht, in welchen
E für ein Metallkationäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-
alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl und Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das
40 durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann steht,
für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-
Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-
Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,
- 45 für gegebenenfalls durch Halogen- und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryl steht,
gegebenenfalls für durch Halogen- und C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₅-alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-C₁-C₅-alkyl steht,
R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₁₆-Alkoxy-C₂-C₆-
alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,
- 50 für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-substituiertes
Phenyl steht,
sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).
4. 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
A-B für -S-CH₂-, -SO-CH₂-, -SO₂-CH₂-, -CH₂-S-, -CH₂-SO-, -CH₂-SO₂-, -S-, -SO-, -SO₂ steht
- 55 X für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy
und Trifluormethyl steht,
Z für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,

- n für eine Zahl von 0-3 steht,
 R für Wasserstoff (Ia) oder für die Gruppen der Formel
 -CO-R¹ (Ib), -CO-O-R² (Ic) oder E (Id)
 steht, in welcher
- 5 E für ein Metallkationäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
 R¹ für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes: C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxyl-C₂-C₄-alkyl und Cycloalkyl mit 3-6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann steht,
 für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Brom-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, i-Propyl-, Methoxy-, Ethoxy,
- 10 Trifluormethyl-, Trifluormethoxy-, Nitro- substituiertes Phenyl steht,
 für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Brom-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, i-Propyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Trifluormethyl-, Trifluormethoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl steht,
 für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Brom-, Methyl-, Ethyl-substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl und Pyrazolyl steht,
- 15 für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Methyl-, Ethyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl steht,
 für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Amino-, Methyl-, Ethyl-, substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl und Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht,
 R² für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes: C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,
- 20 für gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Nitro-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, i-Propyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Trifluormethyl-, substituiertes Phenyl steht,
 sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel I.

5. Verfahren zur Herstellung von 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivaten der Formel (I)

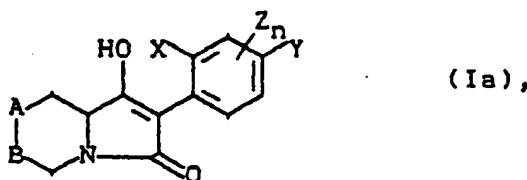
26



30

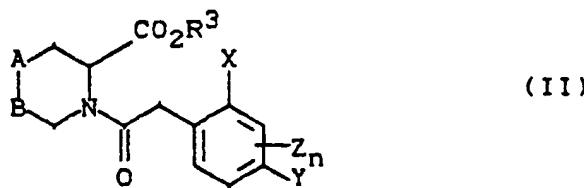
- in welcher
- 35 A-B für -S-CH₂- , -SO-CH₂- , -SO₂CH₂- , -CH₂-S- , -CH₂SO- , -CH₂SO₂- , -S- , -SO- , -SO₂- steht,
 X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
 Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
 Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
 n für eine Zahl von 0-3 steht,
- 40 R für Wasserstoff, E oder für die Gruppen -CO-R¹, -CO-O-R²
 steht, wobei
 E für ein Metallkationäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
 R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxylalkyl und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls subst. Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl und substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und
- 45 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxylalkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
 sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man
- 50 (A) zum Erhalt der Verbindungen der Formel (Ia)

55



in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
N-Acylaminosäureester der Formel (II),

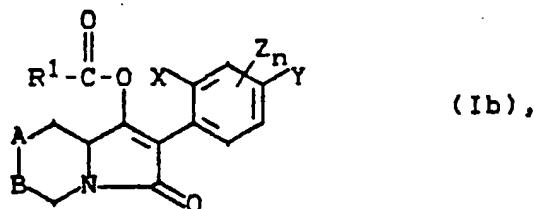
5



10

in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
und
R³ für Alkyl steht,
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,
(B) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib)

20

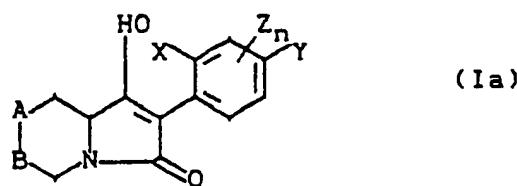


26

30

in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia)

35



40

in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
α) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (III),

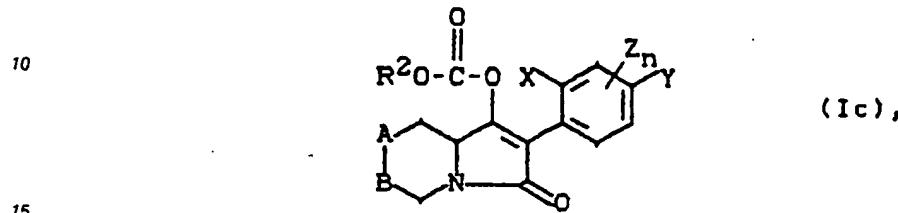
45



50

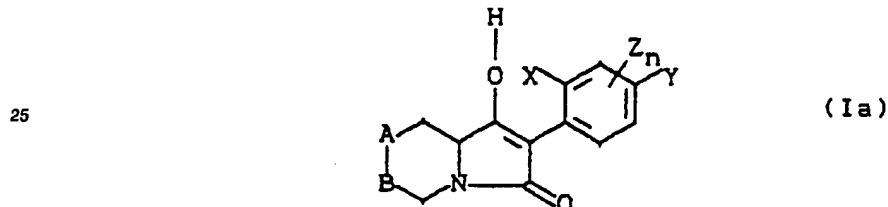
in welcher
R¹ die oben angegebene Bedeutung hat
und
Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureb-
indemittels,
oder
β) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (IV),
R¹-CO-O-CO-R¹ (IV)

in welcher
 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureb-
 indemittels,
 umsetzt,
 (C) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic)



20

in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
 Verbindungen der Formel (Ia),

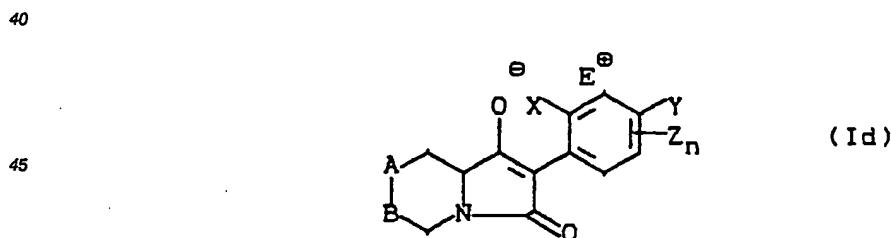


30

in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
 mit Chlorameisensäureester der allgemeinen Formel (V),
 R²-O-CO-Cl (V)

35

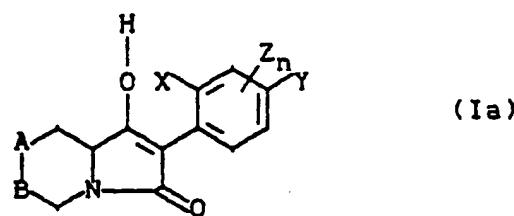
in welcher
 R² die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureb-
 indemittels umsetzt.
 (D) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Id),



50

in welcher
 A, B, X, Y, Z, E und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 Verbindungen der Formel (Ia),

5

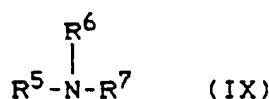


(Ia)

10

in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (VIII) und (IX),
 Me_3OH_t (VIII)

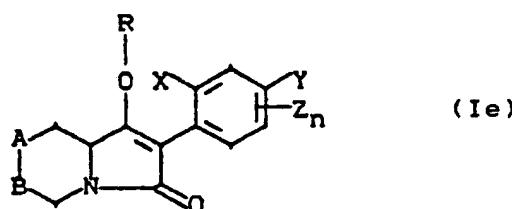
15



20

in welchen
 Me für ein- oder zweiwertige Metallionen
 s und t für die Zahl 1 und 2 und
 R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl
 stehen,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt,
 (E) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ie)

30

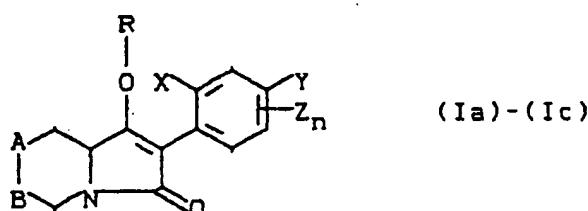


(Ie)

35

in welcher
 A, B, R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 Verbindungen der Formel (Ia)-(Ic),

45



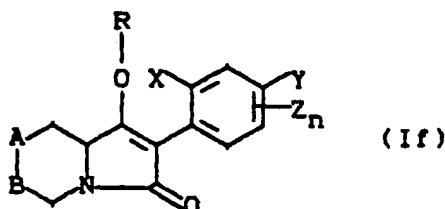
(Ia)-(Ic)

50

in welcher
 R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
 und
 A-B für $-\text{S}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{S}$ - oder $-\text{S}-$ steht,
 mit annähernd äquimolaren Mengen eines Oxidationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt,
 (F) zum Erhalt von

Verbindungen der Formel (I f),

5

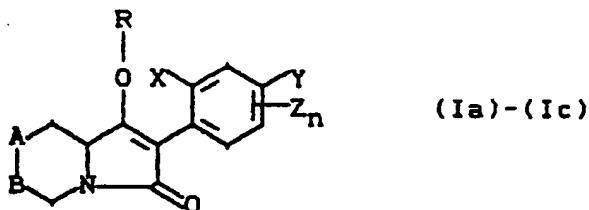


10

in welcher
A, B, R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia)-(Ic),

15

20



25

in welcher
R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
und

A-B für -S-CH₂- , -CH₂-S- oder -S-

30

mit doppelt äquimolaren Mengen eines Oxidationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

35

6. Insektizide und/oder akarizide und/oder herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivat der Formel (I).

40

7. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren und/oder Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) auf Insekten und/oder Spinnentiere und/oder Unkräutern und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.

8. Verwendung von 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren und/oder Unkräutern.

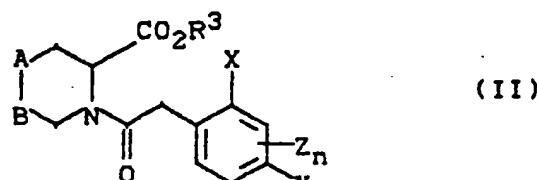
45

9. Verfahren zur Herstellung von insektiziden und/oder akariziden und/oder herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

10. Acylaminosäureester der Formel (II),

45

50



in welcher

A-B für -S-CH₂- , -SO-CH₂- , -SO₂CH₂- , -CH₂-S- , -CH₂SO- , -CH₂SO₂- , -S- , -SO- , -SO₂- steht,
X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

55

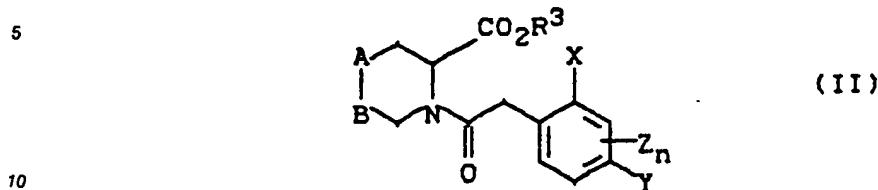
Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

R³ für Alkyl

steht.

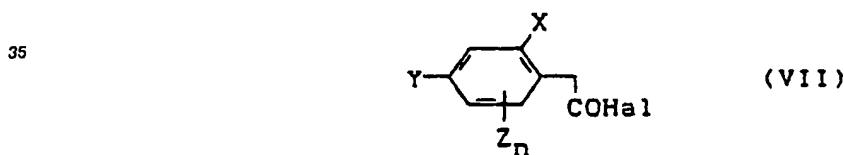
11. Verfahren zur Herstellung von Acylaminosäureestern der Formel (II),



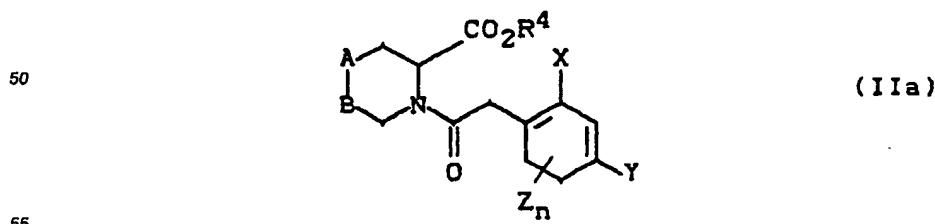
in welcher
A-B für -S-CH₂-,-SO-CH₂-,-SO₂CH₂-,-CH₂-S-, -CH₂SO-, -CH₂SO₂-,-S-, -SO-, -SO₂- steht,
15 X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
n für eine Zahl von 0-3 steht,
R³ für Alkyl steht, dadurch gekennzeichnet, daß man
20 a) Aminosäureester der Formel (VI),



in welcher
R³ für Alkyl steht
und
30 A und B die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (VII)



40 in welcher
X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und
Hal für Chlor oder Brom steht,
acyliert
45 oder daß man
b) Acylaminosäuren der Formel (IIa),



in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

und
R⁴ für Wasserstoff steht,
verestert.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 415 211 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90115872.5

(51) Int. Cl.⁵: **C07D 513/04, A01N 43/90,**
C07D 279/06, C07D 279/10,
C07D 277/06, //C07D513/04,
279:00,209:00),(C07D513/04,
277:00,209:00)

(22) Anmelddatag: **18.08.90**

(30) Priorität: **01.09.89 DE 3929087**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.03.91 Patentblatt 91/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE DK FR GB IT LI NL

(85) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **15.01.92 Patentblatt 92/03**

(71) Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

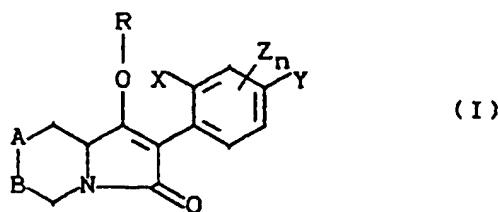
(72) Erfinder: **Fischer, Reiner, Dr.**
Nelly-Sachs-Strasse 23
W-4019 Monheim 2(DE)
Erfinder: **Hagemann, Hermann, Dr.**
Kandinsky-Strasse 52
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Krebs, Andreas, Dr.**
Im Gartenfeld 70

W-5068 Odenthal-Holz(DE)

Erfinder: **Marhold, Albrecht, Dr.**
Carl-Duisberg-Strasse 329
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Santel, Hans-Joachim, Dr.**
Grünstrasse 9a
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Schmidt, Robert-R., Dr.**
Im Waldwinkel 110
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Lürssen, Klaus, Dr.**
August-Kierspel-Strasse 145
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Becker, Benedikt, Dr.**
Via Max Sparer 17
I-39057 Appiano (BZ)(IT)
Erfinder: **Stendel, Wilhelm, Dr.**
In den Birken 55
W-5600 Wuppertal 1(DE)
Erfinder: **Erdelen, Christoph, Dr.**
Unterbüscherhof 22
W-5653 Leichlingen 1(DE)

(54) **3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-derivate.**

(55) Beschrieben werden neue 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I).



EP 0 415 211 A3

in welcher

A-B für -S-CH₂-,-SO-CH₂-,-SO₂CH₂-,-CH₂-S-, -CH₂SO-, -CH₂SO₂-,-S-, -SO-, -SO₂- steht,

X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,

Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

R für Wasserstoff oder für die Gruppen

-CO-R¹, -CO-O-R²

steht, wobei

E für ein Metallkationäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,

R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls subst. Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl und substituiertes Hetarylalkyl steht und

R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,

sowie mehrere Verfahren zu deren Herstellung.

Die neuen Verbindungen der Formel (I) können zur Bekämpfung von Insekten und Spinnentieren sowie zur Unkrautvernichtung verwendet werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

der nach Regel 45 des Europäischen Patent-
übereinkommens für das weitere Verfahren als
europäischer Recherchenbericht gilt

EP 90 11 5872

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A,D	EP-A-0 262 399 (TAKEDA CHEMICAL IND.) * Anspruch 1, Tabelle 10, Verbindung 4-5,4-t; Tabelle 6, Verbindung 3-0 *	1,10	C 07 D 513/04 A 01 N 43/90 C 07 D 279/06 C 07 D 279/10 C 07 D 277/06 // (C 07 D 513/04 C 07 D 279:00 C 07 D 209:00) (C 07 D 513/04 C 07 D 277:00 C 07 D 209:00)
X	EP-A-0 090 312 (MONTEDISON) * Anspruch 1 *	10	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)			
C 07 D 513/00 C 07 D 277/00 C 07 D 279/00 C 07 D 207/00			
UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE			
<p>Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung den Vorschriften des Europäischen Patentübereinkommens so wenig, daß es nicht möglich ist, auf der Grundlage einiger Patentansprüche sinnvolle Ermittlungen über den Stand der Technik durchzuführen.</p> <p>Vollständig recherchierte Patentansprüche: 4-11 Unvollständig recherchierte Patentansprüche: 1-3 Nicht recherchierte Patentansprüche: Grund für die Beschränkung der Recherche:</p> <p>siehe Blatt -C-</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	22-10-1991	SEUFERT G.H.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
<small>EPO FORM 1500.004.2 (P0409)</small>			